



UFRJ

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Ciências Matemática e da Natureza
Instituto de Geociências

Paula Natalia S. Sant'Ana

**Caracterização da evolução térmica dos produtos de hidropirólise
dos folhelhos da Formação Irati, Bacia do Paraná**

Trabalho de Conclusão de Curso
(Bacharelado em Geologia)

UFRJ
Rio de Janeiro
2022

Paula Natalia Soares Sant'Ana

Caracterização da evolução térmica dos produtos de hidropirólise dos folhelhos da Formação Irati, Bacia do Paraná

Trabalho Final de Curso de Graduação em Geologia do Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, apresentado como requisito necessário para obtenção do grau de Geóloga.

Orientadores:

Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho
(Departamento de Geologia, IGEO/UFRJ)

Dra. Noelia Del Valle Franco Rondón
(LAFO/UFRJ)

UFRJ
Rio de Janeiro
2022

Soares Sant'Ana, PAULA NATALIA

Caracterização da evolução térmica dos produtos de hidropirólise dos folhelhos da Formação Irati, Bacia do Paraná/ Paula Natalia Soares Sant'Ana - - Rio de Janeiro: UFRJ / IGEO, 2022.

xv, 30 p.

Trabalho Final de Curso (Geologia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia, 2022.

Orientadores:

1. Formação Irati. 2. Hidropirólise. 3. Geoquímica Orgânica. I. MENDONÇA FILHO, João Graciano, orientador. II. FRANCO RONDÓN, Noelia, orientadora. III. Caracterização da evolução térmica dos produtos de hidropirólise dos folhelhos da Formação Irati, Bacia do Paraná.

UFRJ
Rio de Janeiro
2022

Paula Natalia Soares Sant'Ana

Caracterização da evolução térmica dos produtos de hidropirólise dos folhelhos da Formação Irati, Bacia do Paraná

Trabalho Final de Curso de Graduação em Geologia do Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, apresentado como requisito necessário para obtenção do grau de Geóloga.

Orientadores:

Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho
(Departamento de Geologia, IGEO/UFRJ)

Dra. Noelia Del Valle Franco Rondón
(LAFO/UFRJ)

Aprovada em: / /

Por:

Orientador: João Graciano Mendonça Filho (IGEO/UFRJ)

Silvia Regina Medeiros (IGEO/UFRJ)

Milton Cezar da Silva (LAFO/UFRJ)

UFRJ
Rio de Janeiro
2022

*Dedicado à minha mãe, Vera Lucia Soares Sant'Ana e
ao meu irmão, Paulo Victor Soares Sant'Ana.*

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Universidade Federal do Rio de Janeiro, ao Instituto de Geociências, ao Departamento de Geologia. Aos docentes do Departamento de Geologia, pelos ensinamentos em anos de dedicação. O conhecimento passado sala de aula, em laboratório e em campo levarei para a vida toda. Obrigada.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro por meio de bolsa.

Ao orientador, João Graciano Mendonça Filho, pela oportunidade da Iniciação Científica e de trabalhar no LAFO, onde pude produzir trabalhos para a Semana De Integração Acadêmica Da UFRJ e este trabalho de conclusão de curso, engrandecendo a minha experiência na faculdade.

À orientadora Noelia Del Valle Franco Rondón pelos ensinamentos e pelo suporte. Pela força em momentos adversos da pesquisa do presente trabalho, pelas horas e dias de dedicação durante a elaboração deste trabalho de conclusão. Obrigada por ter me guiado para o desenvolvimento de um trabalho cada vez melhor.

Aos colaboradores do Laboratório de Palinofácies e Fácies Orgânica (LAFO). Tive a oportunidade de trabalhar tanto com palinofácies, como biomarcadores e sou grata pelo apoio e orientação de ambas as equipes responsáveis por estas áreas de pesquisa.

Aos colegas de curso, João Victor Pereira da Silva, Camila Gomes, Nathalie Diaz e Thamirez Bassi, sou grata por cada momento dividido ao longo dos anos de Geologia e por terem me acolhido de braços abertos. Obrigada novamente à Camila Gomes, companheira de LAFO, enfrentamos juntas as adversidades durante a pesquisa, sem nunca desistirmos do nosso objetivo.

Às colegas do tempo de escola, Fernanda Araujo e Joice Brito. À colega de vida, Luana Benevides. À Jade Duran pela força, ainda que à distância.

À minha família. Ao meu irmão, Paulo Victor Soares Sant'Ana, pelo suporte sempre que preciso. À minha mãe, Vera Lucia Soares Sant'Ana, por ser a minha principal fonte de inspiração, sempre ensinando a seguir em frente. Por toda energia positiva e luz em momentos quando tudo parecia escuridão. Obrigada, mãe.

RESUMO

A técnica conhecida como Hidropirólise é extensamente aplicada com o objetivo de simular os processos geológicos de geração e expulsão de óleo e gás a partir de uma rocha geradora imatura. Os folhelhos betuminosos da Formação Irati são ideais para a técnica devido à sua imaturidade térmica e o seu potencial de geração de óleo. A hidropirólise fornece dados da evolução térmica da matéria orgânica no momento da expulsão de petróleo da rocha geradora. O método de simulação é relevante, pois ele fornece informações que não poderiam ser obtidas por meio do estudo de sistemas de petróleo naturais. A simulação em laboratório consiste em manter a amostra rica em matéria orgânica em contato com a água em estado líquido durante um processo de aquecimento em determinadas temperaturas e horas com o objetivo de obter o efeito de processos naturais, como o gradiente geotérmico e soterramento, que são fatores que influenciam na maturação térmica de uma rocha. O presente trabalho tem como objetivo estudar o potencial de geração de óleo em rochas imaturas da Formação Irati por meio do método da Hidropirólise. Foram utilizados dados de Pirólise Rock-Eval, COT e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) a fim de caracterizar geoquimicamente as rochas. Para o estudo da hidropirólise, os experimentos foram feitos com amostras de rocha do folhelho da Formação Irati levadas às temperaturas de 280°C a 360°C por um tempo de 72h. Os resultados de rendimentos dos produtos gerados durante a Hidropirólise, betume e óleo expulso, indicaram mudança permanente na matéria orgânica com o aumento da temperatura, demonstrando que houve geração de óleo durante o momento de maturação das amostras submetidas aos experimentos. Os resultados de COT, Pirólise Rock-Eval e RMN demonstraram também maturação da rocha com o aumento da temperatura.

PALAVRAS CHAVE: Formação Irati. Hidropirólise. Geoquímica Orgânica.

ABSTRACT

The technique known as Hydropyrolysis is widely applied in order to simulate the geological processes of generation and expulsion of oil and gas from an immature source rock. The bituminous shales of the Irati Formation are ideal for the technique due to their thermal immaturity and their oil generation potential. Hydropyrolysis provides data on the thermal evolution of organic matter at the time of oil expulsion from the source rock. The simulation method is relevant as it provides information that could not be obtained by studying natural petroleum systems. The laboratory simulation consists of keeping the sample rich in organic matter in contact with liquid water during a heating process at certain temperatures and hours in order to obtain the effect of natural processes, such as the geothermal gradient and burial, which are factors that influence the thermal maturation of a rock. The present work aims to study the oil generation potential in immature rocks of the Irati Formation using the Hydropyrolysis method. Rock-Eval Pyrolysis, TOC and Nuclear magnetic resonance (NMR) data were used to geochemically characterize the rocks. For the study of hydropyrolysis, the experiments were carried out with rock samples from the shale of the Irati Formation taken to temperatures from 280°C to 360°C for a period of 72 hours. The results of yields of the products generated during the Hydropyrolysis, bitumen and expelled oil, indicated a permanent change in the organic matter with the increase of temperature, demonstrating that there was the generation of oil during the moment of maturation of the samples submitted to the experiments. The TOC, Rock-Eval Pyrolysis and NMR results also showed rock maturation with increasing temperature.

KEY WORDS: Irati Formation. Hydropyrolysis. Organic Geochemistry.

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABELAS	v
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO.....	2
3. REVISÃO DE CONCEITOS	3
3.1 Geração de Petróleo.....	3
3.2 COT	4
3.3 Pirólise Rock-Eval	4
3.4 Hidropirólise.....	9
3.5 Ressonância Magnética Nuclear	11
4. CONTEXTO GEOLÓGICO	12
4.1 Bacia do Paraná.....	12
4.2 Formação Irati.....	15
5. METODOLOGIA.....	16
5.1 COT	16
5.2 Pirólise Rock-Eval	16
5.3 Hidropirólise.....	16
5.4 Ressonância Magnética Nuclear	18
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	19
6.1 Rendimentos de Hidropirólise.....	19
6.2 Rock-Eval	21
6.3 Ressonância Magnética Nuclear.....	26
7. CONCLUSÕES	28
8. BIBLIOGRAFIA.....	29

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Pirograma com os resultados de S1, S2 e S3 da Pirólise Rock-Eval. HCs: hidrocarbonetos. Modificado de Tissot & Welte, 1984.....	5
Figura 2 Variações das quantidades de querogênio, betume e óleo expulso das alíquotas de amostras do Woodford Shale submetidas à experimentos de hidropirólise.....	10
Figura 3 Modelo de estrutural de arranjos de macromoléculas presentes no querogênio tipo II. Querogênio imaturo: estágio de baixa evolução. Querogênio maturo: mesmo querogênio após atingir um estágio de alta evolução por meio da catagênese. (Adaptado de Tissot & Welte, 1987)	11
Figura 4: A Bacia do Paraná e porções aflorantes das supersequências. (Milani et al., 2007).	12
Figura 5 Reator após ser colocado dentro do forno para o aquecimento.....	17
Figura 6 Amostra do folhelho na placa Petri após ser removido do reator.	18
Figura 7 Gráficos de rendimentos de experimentos de hidropirólise com resultados divididos em estágios de geração de petróleo de acordo com Lewan (1993).	19
Figura 8 Gráfico de resultados do rendimento de betume e picos de S1 e S2 e pirólise Rock Eval divididos em estágios de geração de petróleo de acordo com Lewan (1993).	22
Figura 9 Gráfico de resultados de pirólise Rock Eval e rendimento de óleo expulso divididos em estágios de geração de petróleo de acordo com Lewan (1993) e com a divisão de acordo com os parâmetros determinados por Peters (1986) nos quais a partir de valores de T _{máx} e IP é possível determinar o início, pico e fim da janela de produção de óleo.....	23
Figura 10 Gráficos do rendimento de óleo expulso do experimento de hidropirólise e Índice de Hidrogênio (IH) divididos em estágios de geração de petróleo de acordo com Lewan (1993).	24
Figura 11 Gráfico tipo van Krevelen IH x T _{máx} indicando tipo de querogênio. Amostra original circulada em vermelho e em preto as demais amostras submetidas à experimentos de hidropirólise e em seguida para análise de Rock Eval.....	25
Figura 12 Gráfico de Carbonos alifáticos e aromáticos demonstrando a aromatização do querogênio.	27

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Parâmetro de potencial de geração de óleo baseado no COT (%) (Peters, 1986).	4
Tabela 2 Parâmetro de potencial de geração de óleo S1 e S2 (Peters, 1986).	6
Tabela 3 Parâmetro de maturidade de uma rocha por T _{máx} indicando as temperaturas do início, pico e fim da janela de produção de petróleo (Peters, 1986).	7
Tabela 4 Parâmetro de potencial de geração IP indicando os valores do início, pico e fim da janela de produção de petróleo (Peters & Cassa, 1994).	7
Tabela 5 Parâmetro de IH para a determinação do tipo de querogênio e dos produtos de cada tipo (Peters, 1986).	8
Tabela 6 Resultados do COT (%) e das análises de pirólise Rock-Eval.	21

1. INTRODUÇÃO

O foco deste Trabalho de Conclusão de Curso é o estudo da evolução e maturação térmica de amostras do folhelho Irati por hidropirólise. Na principal técnica deste trabalho é realizada a simulação em laboratório dos processos geológicos que levam a geração e expulsão de hidrocarbonetos. A hidropirólise fornece dados da evolução térmica da matéria orgânica no momento da expulsão de petróleo da rocha geradora. As técnicas de Pirólise analítica Rock-Eval, Carbono Orgânico Total (COT), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram utilizadas na caracterização geoquímica elaborada.

No estudo de Hidropirólise, as principais fontes foram os trabalhos Lewan (1993) e Lewan *et al.* (1985). A técnica conhecida como Hidropirólise é extensamente aplicada com o objetivo de simular os processos geológicos de geração e expulsão de óleo e gás a partir de uma rocha geradora imatura - no caso deste trabalho, é o folhelho da Formação Irati. Lewan (1993) define a técnica como um experimento hidrotérmico no qual amostras são aquecidas em contato com a água em condições específicas de massa de amostra, massa de água, volume do reator e temperatura de reação que garantam a fase líquida da água durante o aquecimento. A simulação feita em laboratório para este método proporciona uma maior compreensão dos fatores que afetam processos geológicos, por meio de produtos obtidos em uma escala não geológica.

Para a caracterização geoquímica, as técnicas utilizadas foram a pirólise Rock Eval, Carbono Orgânico Total (COT) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN). O estudo de Pirólise Rock-Eval deste trabalho tem como base Peters & Cassa (1994) e o artigo de Peters (1986), onde foram definidos os parâmetros para a interpretação dos dados gerados a partir de Rock-Eval e também foram determinadas interpretações para possíveis dados anômalos.

Os folhelhos betuminosos da Formação Irati, da Bacia do Paraná, são ideais para a técnica de hidropirólise devido à sua imaturidade térmica e o seu potencial de geração de óleo. Estes folhelhos são considerados, de acordo Tissot & Welte (1984), o segundo maior depósito do mundo. Segundo Milani (2007), o COT destes folhelhos tem média de 10% e o índice de hidrogênio (IH) é alto podendo chegar até 800 mgHC/gCOT. As margas da Formação Irati apresentam COT de 4%, onde a

matéria orgânica dominante é a matéria orgânica amorfa (MOA) e o índice de hidrogênio pode vir a atingir 600 mgHC/gCOT, que são boas condições para rochas geradoras de hidrocarbonetos (Milani *et al.*, 2007). A planta PETROSIX processa a partir da Formação Irati 7800 t/dia de folhelhos betuminosos obtendo óleo (3870 barris), gás combustível (120 t), gás líquido (45 t) e enxofre (75 t) (Milani *et al.*, 2007).

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo estudar o potencial de geração de óleo em rochas imaturas da Formação Irati por meio do método da Hidropirólise. Foram utilizados, também, dados de Pirólise Rock-Eval, COT e RMN a fim de caracterizar geoquimicamente as rochas.

3. REVISÃO DE CONCEITOS

3.1 Geração de Petróleo

A geração de petróleo ocorre a partir de condições ideais de temperatura e soterramento da matéria orgânica em rochas sedimentares. Ao longo do processo de soterramento, as moléculas de matéria orgânica sofrem mudanças irreversíveis em suas estruturas. O processo de maturação térmica da matéria orgânica leva à geração de petróleo. As três principais etapas de evolução da matéria orgânica são: diagênese, catagênese e metagênese (Tissot & Welte, 1984).

Diagênese: É a primeira e a mais rasa das etapas, é onde aparecem os primeiros hidrocarbonetos. Esta etapa ocorre em baixas temperaturas, a cerca de 50°C, e em baixas pressões, portanto, a rocha neste estágio de soterramento é imatura. De acordo com Tissot & Welte (1984), biopolímeros como proteínas e carboidratos são destruídos pela atividade bacteriana e os compostos gerados nesta composição geram novas estruturas policondensadas, os geopolímeros, que são precursores do querogênio. O progresso da diagênese proporciona condições para a quebra de ligações heteroatômicas da matéria orgânica, levando a formação de dióxido de carbono e água a partir da quebra do O₂. O hidrocarboneto mais relevante gerado nesta etapa, ainda que em pouca quantidade, é o metano. Os primeiros produtos do petróleo gerados são os compostos heteroatômicos (N, S, O) de alto peso molecular (asfaltenos e resinas).

Catagênese: É a segunda etapa do processo de maturação e é também a principal para a formação de petróleo: é o estágio onde a rocha está madura e atinge a janela de produção de petróleo. A progressão do soterramento proporciona o aumento de temperatura e pressão, levando à quebra de mais ligações, afetando o querogênio preexistente. Compostos do querogênio são craqueados e são liberadas moléculas mais leves, principalmente as cadeias alifáticas de carbono. Neste estágio é maior a proporção de hidrocarbonetos gerados com peso molecular médio a baixo. É gerado petróleo líquido e ao final da catagênese é gerado o gás úmido e um condensado. A proporção de geração de hidrocarbonetos ricos em hidrogênio aumenta levando o querogênio residual a apresentar baixa razão de H/C (>0,5) ao final desta etapa (Tissot & Welte, 1984). Os processos térmicos nesta etapa ocorrem entre 50°C e 150°C. Devido à importantes mudanças no querogênio, após esta etapa não há mais geração de petróleo.

Metagênese: É o momento do processo onde a rocha atinge a zona de gás seco. A rocha neste estágio é considerada supermatura e a maior parte dos compostos instáveis já foi eliminada. O principal produto do craqueamento da matéria orgânica neste estágio é o gás metano e resíduo de carbono.

3.2 COT

O carbono orgânico total (COT) expressa a quantidade de ambos querogênio e betume presentes no material orgânico encontrado nos sedimentos. A porcentagem de COT é um dos fatores determinantes na avaliação do potencial gerador de uma rocha. Para uma rocha ser considerada potencialmente geradora é preciso que os valores de COT apresentem no mínimo 1% de matéria orgânica (Peters, 1986) (Tabela 1).

Tabela 1 Parâmetro de potencial de geração de óleo baseado no COT (%) (Peters, 1986).

Potencial de geração	COT (%)
Pobre	0,0 – 0,5
Médio	0,5 – 1,0
Bom	1,0 – 2,0
Muito Bom	2,0 – 4,0
Excelente	> 4,0

3.3 Pirólise Rock-Eval

A Pirólise Rock Eval é uma técnica laboratorial em rocha total onde é simulado o processo natural de geração de hidrocarbonetos a fim de definir o nível de maturação, tipo e a quantidade de matéria orgânica com objetivo de compreender o potencial de geração de petróleo de uma rocha. A técnica envolve temperaturas superiores às encontradas naturalmente em subsuperfície, de forma a tornar o processo mais rápido uma vez que as reações térmicas ocorreriam em um menor espaço de tempo. Esta técnica gera dados sobre a quantidade, qualidade e maturação da matéria orgânica.

A técnica Pirólise Rock Eval proposta por Espitalié *et al.* (1977) é um processo de decomposição térmica da matéria orgânica num ambiente onde o oxigênio está ausente. Em Peters (1986) é descrito que a atmosfera inerte e progressivamente aquecida desestabiliza os compostos orgânicos livres, isto é, o betume, e então ocorre a dissociação do querogênio. Cerca de 100 mg de amostra são pulverizados para os experimentos. Os resultados de Rock Eval são captados pelo Detector de Ionização de Chama (FID - Flame Ionization Detector), responsável pelo registro dos picos S1 e S2, e pelo Detector de Condutividade Térmica (TDC) responsável pelo registro do pico S3 (Figura 1).

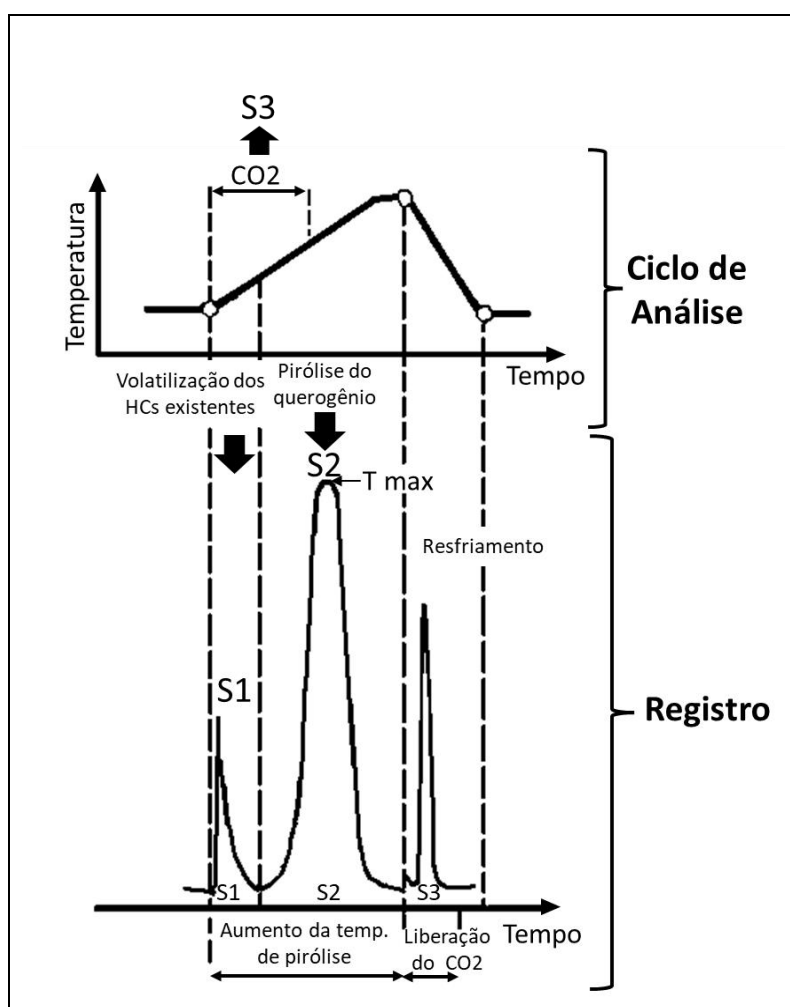


Figura 1 Pirograma com os resultados de S1, S2 e S3 da Pirólise Rock-Eval. HCs: hidrocarbonetos. Modificado de Tissot & Welte, 1984.

S1: No pico S1 é medida a quantidade de hidrocarbonetos livres presentes nos sedimentos que podem ser volatilizados sem o craqueamento do querogênio. Os hidrocarbonetos livres são aqueles que podem vir a ser removidos por solventes orgânicos. Neste pico, a quantidade de hidrocarbonetos é medida em mgHC/gRocha. As temperaturas no S1 estão compreendidas entre 180 e 300°C. Como pode ser visto na tabela 2, é preciso que o pico S1 atinja pelo menos 1,0 de mgHC/gRocha para a rocha não ser considerada pobre em hidrocarbonetos livres.

S2: O segundo pico, também medido em mgHC/gRocha, quantifica os hidrocarbonetos liberados devido ao craqueamento térmico dos componentes instáveis do querogênio. A quantidade de hidrocarbonetos medida neste pico corresponde ao potencial de geração de petróleo, são os hidrocarbonetos que poderiam ter sido produzidos pela rocha, se as condições de pressão e temperatura do processo de soterramento tivessem sido adequadas. Neste pico, as temperaturas estão em um intervalo de 300 a 550°C. Segundos Peters & Cassa (1994), o pico S2 é um parâmetro mais realista para a determinação do potencial de geração uma vez que, diferente do COT, mede apenas o carbono com capacidade de produzir petróleo. A tabela 2 mostra os valores do parâmetro do pico S2.

Tabela 2 Parâmetro de potencial de geração de óleo S1 e S2 (Peters, 1986).

Potencial de geração	S1 (mgHC/gRocha)	S2 (mgHC/gRocha)
Pobre	0,0 – 0,5	0,0 – 2,5
Médio	0,5 – 1,0	2,5 – 5,0
Bom	1,0 – 2,0	5,0 – 10
Muito Bom	2,0 – 4,0	10 – 20
Excelente	> 4,0	> 20

S3: O pico S3 é a quantidade dióxido de carbono (CO₂) liberado na decomposição térmica do querogênio e é medido em mgCO₂/gRocha. Diferente dos picos S1 e S2, que são medidos pelo FID, o pico S3 é medido pelo Detector de Condutividade Térmica (TDC). As temperaturas vão de 350 a 390°C.

T_{máx}: É o registro da temperatura, medida em °C, da pirólise quando ocorre a taxa máxima de geração de hidrocarbonetos (pico S₂) por meio do craqueamento de matéria orgânica. A partir do T_{máx} é possível determinar a maturidade de uma rocha e onde a rocha chegou na janela de produção de óleo, podendo apontar o início, pico e fim da janela de acordo com os parâmetros da tabela 3.

Tabela 3 Parâmetro de maturidade de uma rocha por T_{máx} indicando as temperaturas do início, pico e fim da janela de produção de petróleo (Peters, 1986).

Nível de maturação	T _{máx} (°C)
Imaturo	< 435
Maturo	
Início	435-445
Pico	445-450
Fim	450-470
Senil	>470

Índice de produção (IP): Para a determinação do índice de produção, é usada a razão $S_1/(S_1+S_2)$. O IP representa o avanço do processo de craqueamento térmico da matéria orgânica durante o aumento da evolução térmica. Este indicador é utilizado na determinação do nível de maturação de uma rocha potencialmente geradora, sendo possível determinar o início, o pico e o fim da evolução térmica, como indica a tabela 4. O índice de produção é a quantidade relativa de hidrocarbonetos produzidos ao longo do processo, o que leva a diminuição do potencial de geração (S₂) e então o aumento de hidrocarbonetos livres (S₁).

Tabela 4 Parâmetro de potencial de geração IP indicando os valores do início, pico e fim da janela de produção de petróleo (Peters & Cassa, 1994).

Nível de maturação	IP
Imaturo	< 0,10
Maturo	
Início	0,10-0,15
Pico	0,25-0,40
Fim	>0,40

Índice de Hidrogênio (IH): O IH é encontrado pela razão S_2/COT e é medido em mgHC/gCOT. A partir do IH é possível determinar o tipo de querogênio e o principal produto de hidrocarbonetos produzido, dependendo do tipo do querogênio. Pode ser

conferido na tabela 5 que mais de 600 mgHC/gCOT indica o querogênio tipo I cujo o principal produto é o óleo, entre 600-300 mgHC/gCOT apresenta o tipo II que também produz óleo. No tipo III, entre 50-200 mgHC/gCOT, é produzido gás e o tipo IV é querogênio de “carbono morto” (Peters & Cassa, 1994) uma vez que produz pouco ou nenhum hidrocarboneto durante a maturação. A partir desta razão e do T_{máx} é possível gerar um gráfico do tipo van Krevelen.

Tabela 5 Parâmetro de IH para a determinação do tipo de querogênio e dos produtos de cada tipo (Peters, 1986).

Tipo de Querogênio	IH (mg HC/g COT)	Principal produto expulso no pico de geração
I	>600	Óleo
II	300-600	Óleo
II/III	200-300	Mistura Óleo+Gás
III	50-200	Gás
IV	<50	-

3.4 Hidropirólise

Em Lewan (1993) é relatado o estudo feito por Lewan *et al.* (1979) que descreveu sobre o experimento onde o aquecimento de rochas ricas em matéria orgânica submergidas em água líquida resultou em geração e expulsão de óleo. Este óleo expelido das rochas se acumulou na superfície da água e ele é semelhante ao óleo bruto que ocorre naturalmente. Este experimento foi então chamado de hidropirólise no trabalho de Lewan *et al.* (1979), mostrando-se ser uma ferramenta importante para a obtenção de dados sobre migração primária, maturação térmica, cinética e etapas de geração de óleo.

Experimentos de hidropirólise em rochas sedimentares ricas em matéria orgânica geram importantes dados sobre a cinética de reações químicas do processo de geração e expulsão de óleo. A hidropirólise é uma técnica relevante, pois ela fornece informações que não poderiam ser obtidas por meio do estudo de sistemas de petróleo naturais (Lewan *et al.*, 1985). Uma outra vantagem desta técnica é a garantia de que não haverá interferência por mistura de óleos, lavagem por águas ou biodegradação.

A hidropirólise é uma técnica de laboratório que tem como objetivo compreender de forma mais detalhada o processo de geração e o processo de expulsão de óleo de rochas geradoras. Ainda segundo Lewan *et al.*, (1985) esta simulação em laboratório consiste em manter a água em estado líquido e em contato com a amostra rica em matéria orgânica durante o processo de aquecimento sob temperaturas maiores que 100°C conservando a água no estado líquido. É necessário que a água esteja em estado líquido durante o experimento (Lewan *et al.*, 1979) uma vez que em processos naturais de geração de petróleo a água se encontra neste estado. O vapor ocorre em subsuperfície somente em baixos gradientes geotérmicos e o estado supercrítico ocorre em profundidades de metamorfismo. As altas temperaturas são empregadas neste tipo de experimento como uma forma de compensar o tempo, da ordem de milhões de anos, que uma rocha levaria para naturalmente produzir óleo. O tempo e as temperaturas utilizadas em simulações de laboratório são parâmetros que substituem condições encontradas na natureza como soterramento e gradiente geotérmico. Para uma pressão constante nos experimentos

de hidropirólise é preciso o uso de gás hélio como forma de compensar as baixas pressões.

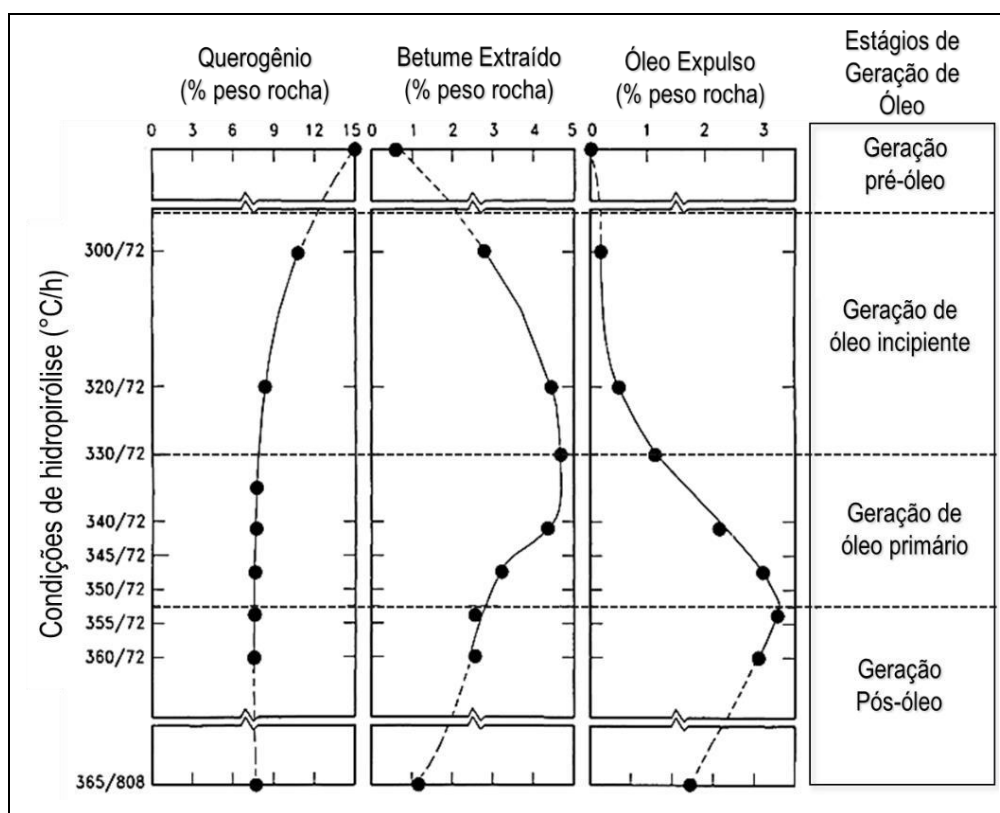


Figura 2 Variações das quantidades de querogênio, betume e óleo expulso das alíquotas de amostras do Woodford Shale submetidas à experimentos de hidropirólise. Modificado de Lewan (1993).

No trabalho feito por Lewan (1993) a análise do querogênio, betume e óleo expulso de uma rocha potencialmente geradora, produtos de experimentos de hidropirólise em diferentes temperaturas, revelou que a geração de petróleo pode ser dividida em 4 estágios: geração pré-óleo, geração incipiente de óleo, geração de óleo primário e geração pós-óleo. Estas quatro etapas podem ser vistas em alíquotas de amostras do *Woodford Shale*, que foi submetido à experimentos de hidropirólise em diferentes temperaturas (Figura 2).

Lewan (1993) definiu que a geração pré-óleo representa um estágio termicamente imaturo da matéria orgânica onde o querogênio sólido insolúvel é predominante. A geração de óleo incipiente é iniciada uma vez que a temperatura é suficiente para desestabilizar o querogênio e provocar o começo da decomposição do sólido insolúvel em um betume solúvel viscoso. O betume apresenta maior proporção de hidrocarbonetos de alto peso molecular e de compostos de heteroátomos na sua composição. O querogênio restante se mantém constante durante o próximo estágio, que é a geração de óleo primário. A decomposição térmica do betume tem como

resultado a geração do óleo expulso, cuja composição é enriquecida em hidrocarbonetos saturados e mais leves. A decomposição térmica do óleo expulso marca o início da geração pós-óleo, onde ambos óleo e o betume se decompõem termicamente e geram gás e pirobetume.

A decomposição térmica do querogênio em betume seguida pela decomposição térmica do betume em óleo são reações reconhecidas há muitos anos em estudos anteriores. Contudo, além destas fases, um tipo de betume intermediário à geração de óleo durante a formação de petróleo em um sistema natural foi sugerido por Louis e Tissot (1967). Lewan (1993) explica que experimentos de hidropirólise conseguem definir bem esta série de reações globais e é possível observar que a geração máxima de betume não corresponde à geração máxima de óleo.

3.5 Ressonância Magnética Nuclear

A ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica aplicada para a caracterização do grau de aromaticidade da amostra. Em Tissot & Welte (1984) é reportado que a RMN funciona na fase sólida do querogênio e permite uma análise do carbono alifático e do carbono aromático no querogênio, gerando informações sobre a eliminação de estruturas de hidrocarbonetos saturados e o aumento da aromaticidade durante a catagênese. Como pode ser visto na figura 3, a proporção de cadeias aromáticas é maior com aumento da evolução térmica.

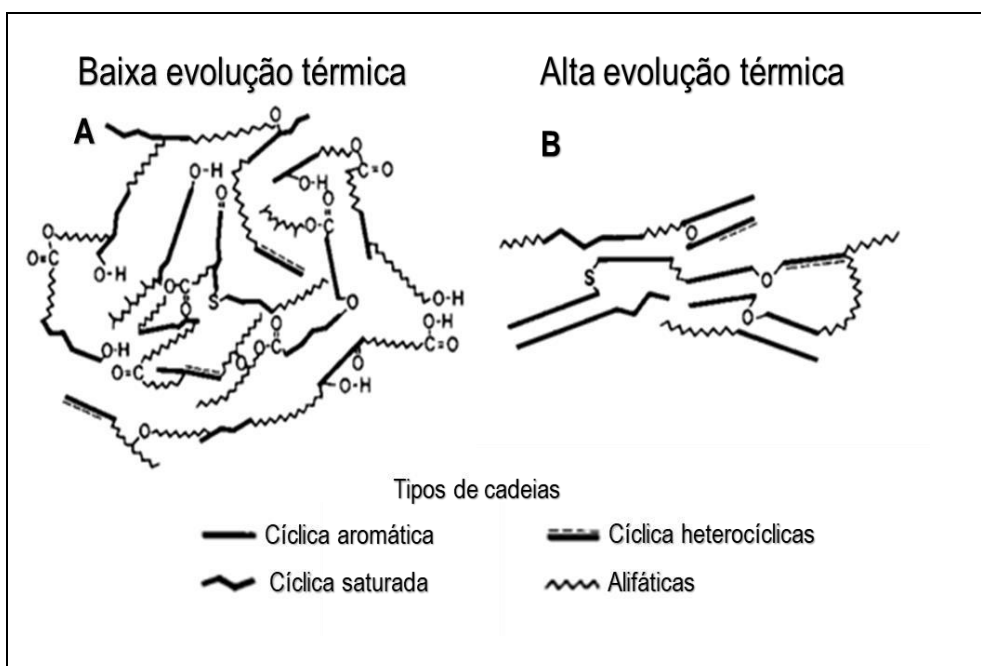


Figura 3 Modelo de estrutura de arranjos de macromoléculas presentes em um querogênio tipo II. (A) Querogênio imaturo: estágio de baixa evolução. (B) Querogênio maturo: mesmo querogênio após atingir um estágio de alta evolução por meio da catagênese. (Adaptado de Tissot & Welte, 1987).

4 CONTEXTO GEOLÓGICO

4.1 Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná é uma importante bacia intracratônica que se estende por uma área em torno de 1,5 milhão de metros quadrados (Milani *et al.*, 2007), abrangendo grande parte da sua área em território brasileiro e também parte de alguns países da América Latina (Figura 4). Em espessura, a bacia apresenta um pacote de rochas sedimentares e magmáticas com cerca de 7000 metros. A bacia compreende a 6 supersequências: Rio Ivaí (Ordoviciano Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo).

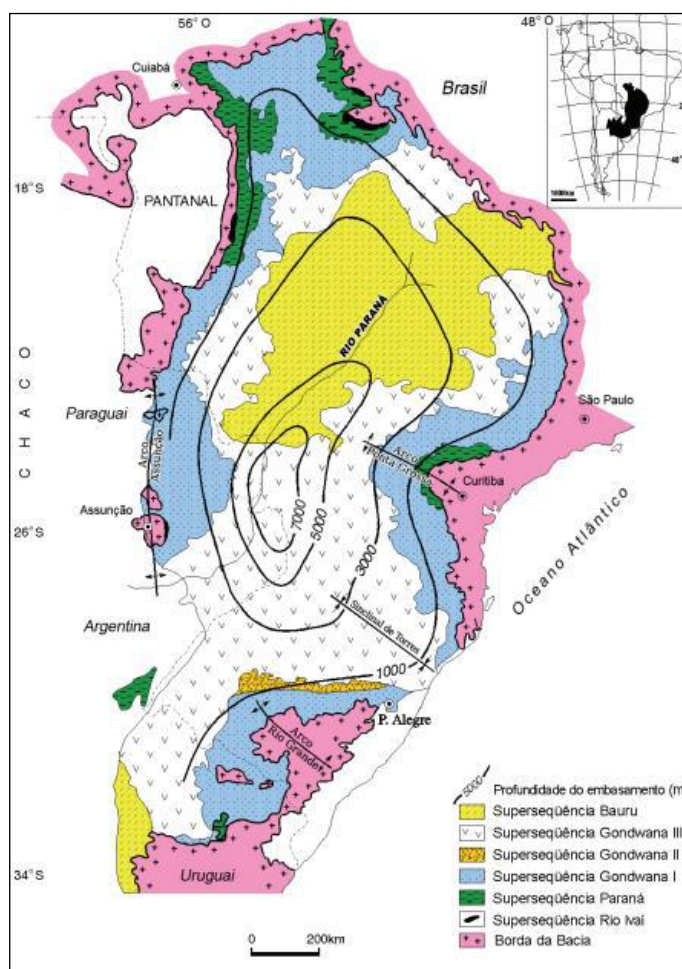


Figura 4: A Bacia do Paraná e porções aflorantes das supersequências. (Milani *et al.*, 2007).

Os processos evolutivos da margem sul do paleocontinente Gondwana influenciaram fortemente a estrutura geológica da bacia ao longo de milhões de anos.

A Bacia do Paraná teve seu início como um golfo e com a evolução da litosfera a bacia eventualmente tornou-se uma depressão intracratônica no interior do Gondwana (Milani *et al.*, 1997). A Bacia do Paraná se desenvolveu sobre o Gondwana cratônico e próximo a uma zona móvel passando por esforços compressivos causados pela convergência de placas ao longo de uma faixa de colisão (Milani *et al.*, 1997).

A Supersequência Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano) é o mais antigo pacote de rochas e o primeiro ciclo de sedimentação fanerozóica. As rochas desta supersequência incluem os arenitos da Formação Alto Garças na base, diamictitos da Formação Iapó e folhelhos fossilíferos e siltitos da Formação Vila Maria (Milani *et al.*, 2007). Na Supersequência Paraná está registrado o ciclo transgressivo-regressivo completo do Panthalassa no Devoniano. As rochas desta unidade são arenitos continentais a transicionais da Formação Furnas e folhelhos e siltitos marinhos da Formação Ponta Grossa.

A Supersequência Gondwana I, apresenta rochas do Carbonífero-Eotriássico divididas em 3 grupos: Itararé, Guatá e Passa Dois. O Grupo Itararé apresenta formações onde a predominância é principalmente de diamictitos intercalados com arenitos. O Grupo Guatá é representado pelos arenitos da Formação Rio Bonito e siltitos da Formação Palermo. O Grupo Passa Dois apresenta as formações Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto.

A Supersequência Gondwana II, compreendida do Meso ao Neotriássico, corresponde à Formação Santa Maria, restrita à região mais a sul da bacia. Esta formação do Triássico está inserida em um contexto de acumulação em bacias do tipo graben e apresenta arenitos e pelitos.

A ruptura do Gondwana reativou suturas no embasamento e criou novos conjuntos de falhas e fraturas, levando a grandes derrames de lavas de basalto, que cobriram toda a bacia, em pacotes que chegam a 2000 metros. O pacote de rochas da Supersequência Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) entra neste contexto e corresponde aos basaltos da Formação Serra Geral e aos arenitos eólicos da Formação Botucatu, onde está representado o registro das condições ambientais desérticas do Gondwana antes da ruptura continental. O evento ígneo da Formação Serra Geral gerou soleiras e diques que estão intercaladas com os depósitos de sedimentos da bacia.

A última supersequência da Bacia do Paraná, a Supersequência Bauru, do Neocretáceo, apresenta conglomerados e arenitos com clastos de litologia variada como fragmentos vulcânicos, folhelhos e rochas do próprio embasamento. É composta pelos grupos: Caiuá e Bauru.

4.2 Formação Irati

A rocha geradora da Formação Irati é o pacote de rochas de idade Kazaniana (Daemon & Quadros, 1970) e é formada principalmente por folhelhos, margas, folhelhos betuminosos e diferentes porções da bacia apresentam ritmitos calcário-pelítico e evaporitos. O paleoambiente da formação era um ambiente marinho restrito (golfo) e o conteúdo fossilífero é caracterizado por importantes microfósseis da fauna reptiliana. O registro de carbonatos, margas e evaporitos evidencia um paleoambiente hipersalino com condições de precipitação química. O fim da formação veio com o afogamento do golfo pelo desenvolvimento do paleoambiente da formação seguinte.

O COT dos folhelhos betuminosos da formação é de 23% (Milani *et al.*, 2007) e a matéria orgânica é de origem algal, portanto, é uma matéria orgânica de qualidade, pois é rica em lipídeos. Contudo, as rochas da formação são imaturas. Os corpos intrusivos do Mesozóico podem estar ligados ao fator que proporcionou o aquecimento necessário para a geração de óleo nos folhelhos da formação em algumas regiões (Artur & Soares, 2002).

As amostras utilizadas nos experimentos de hidropirólise são da planta PETROSIX, no município de São Matheus do Sul, localizado no estado do Paraná. A Petrobras, desde o ano de 1972, opera a planta industrial PETROSIX onde estão incluídos procedimentos de mineração, trituração, processamento termoquímico do folhelho da Formação Irati com a finalidade de obter produtos como petróleo, gás e enxofre (Milani *et al.*, 2007).

5 METODOLOGIA

5.1 COT

Para a análise do COT, a amostra de rocha é pulverizada, descarbonatada com ácido clorídrico (HCl) e então colocada em um forno a 1350°C em uma atmosfera de oxigênio. A associação destes fatores com a alta temperatura somada ao fluxo de oxigênio, levam à combustão total da amostra. A partir deste processo são gerados os gases CO₂ e SO₂, os quais são lidos e quantificados. A resposta da quantificação dos gases é a quantidade de matéria orgânica contida na amostra de rocha analisada. O equipamento responsável pela análise nesta etapa é um modelo LECO e a quantificação de carbono e enxofre é feita pelo analisador SC-144DR.

5.2 Pirólise Rock-Eval

As análises de Pirólise Rock-Eval foram realizadas no CENPES-Petrobras. Como foi reportado em Peters (1986), a pirólise é um rápido processo que dura por volta de 20 minutos. Cerca de 100 mg de amostra são submetidos a altas temperaturas sob uma atmosfera inerte onde os componentes do betume são desestabilizados e o querogênio é craqueado. Os resultados dos detectores fornecem dados para o auxílio na caracterização do potencial e qualidade da rocha geradora de óleo. As análises de pirólise Rock-Eval foram feitas na amostra original de folhelho e em amostras que passaram anteriormente pelos experimentos de hidropirólise.

5.3 Hidropirólise

O experimento realizado no Laboratório de Palinofácies e Fácies Orgânica (LAFO) na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), no Instituto de Geociências.

Para o experimento de simulação do processo de geração de petróleo em laboratório foi manuseado um reator de *stainless steel* com volume de 310 ml. Foram colocados 65 gramas de amostra triturada de rocha do folhelho Irati, com granulometria cerca de 0,5 a 2 cm dentro do reator e em seguida é adicionado 90 ml de água destilada. O reator é fechado, colocado no forno de metal (Figura 5) e em seguida para a remoção do ar do sistema é usado o gás hélio. Para obter efeito do

soterramento e gradiente geotérmico que ocorrem naturalmente, foram utilizadas as temperaturas de 280°C, 300°C, 310°C, 320°C, 330°C, 340°C, 350°C 354°C e 360°C por cerca de 72 horas. A pressão final, medida em psi, registrada em cada uma das temperaturas foi, respectivamente, de 900, 1200, 1450, 1700, 1950, 2200, 2450, 2600 e 3100. Nos experimentos, as temperaturas e o tempo das simulações são controlados por computador, onde também são registrados os dados.



Figura 5 Reator após ser colocado dentro do forno para o aquecimento.

Ao final do tempo determinado de cada experimento, os gases gerados pelo processo não foram coletados e em seguida é feita a coleta do óleo expulso sobrenadante na água e da água, ambos com o auxílio de uma pipeta. Primeiro é feita a coleta do óleo (óleo livre), que é colocado em um frasco. Posteriormente, toda água é recolhida e depositada em um béquer. A amostra de rocha é também coletada do reator e colocada em uma placa Petri (Figura 6) e deixada na capela para secar.

Depois que a amostra é removida do reator, é aplicado diclorometano, com uma pipeta, na parte interna do reator de maneira a limpar e coletar o óleo expulso restante, denominado óleo rinse, o qual também é colocado em um frasco. Todos os frascos utilizados nos experimentos foram previamente pesados e etiquetados com o nome da amostra. O óleo rinse, após a evaporação do diclorometano, e o óleo livre são pesados e somados para que seja possível obter o peso total do óleo expulso no processo de geração de petróleo do experimento.

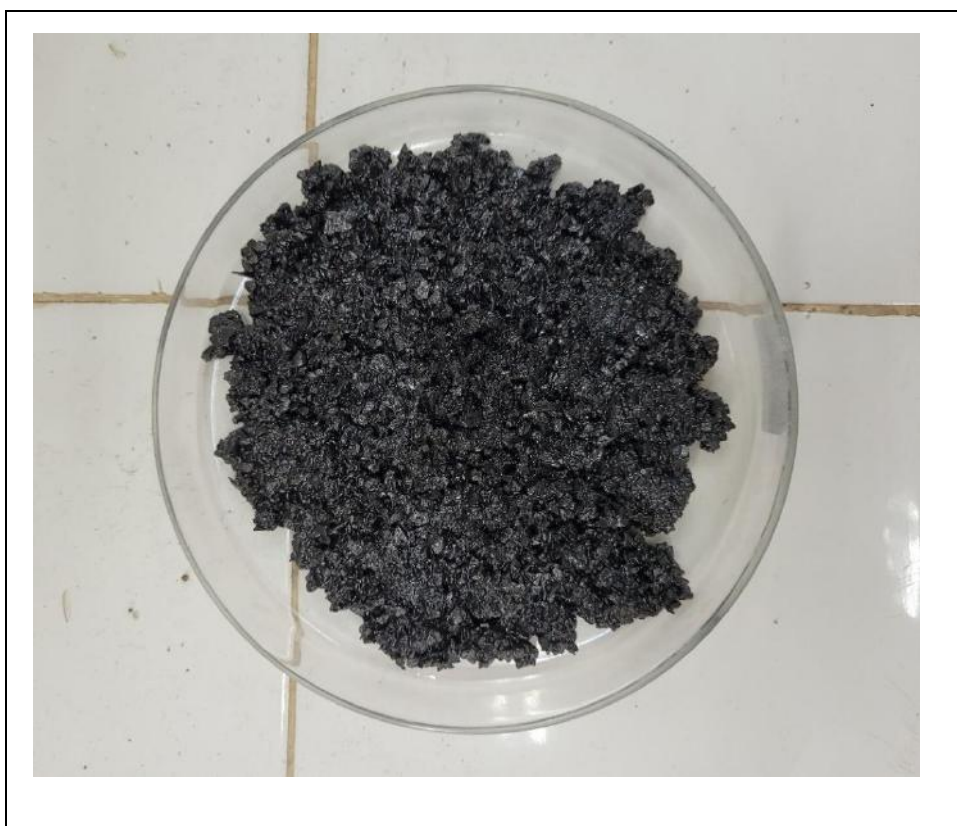


Figura 6 Amostra do folhelho na placa Petri após ser removido do reator.

5.4 Ressonância Magnética Nuclear

As amostras de querogênio foram analisadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C no estado sólido. As análises foram feitas no CENPES-PETROBRAS. O espectrômetro utilizado foi o Infinity Plus-400 equipado com a sonda CP/MAS (9,4 Tesla), ideal para análises de amostras no estado sólido. Para as análises de ^{13}C , as condições nos experimentos foram: Frequência de 100,26 MHz; Janela espectral: 50 kHz; Tempo de aquisição foram 20,4 ms; Pulso (pwX epwH): 4ms (90°); Intervalo entre pulsos: 1s; Tempo de contato (tHX): 5000 ms; Núcleo desacoplado: 1H; Processamento Line Broadening (lb): 100 Hz.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Rendimentos de Hidropirólise

Os rendimentos obtidos nos experimentos de hidropirólise se referem aos betumes e ao óleo expulso coletados ao fim de cada um dos processos realizados com as diferentes temperaturas de 280°C, 300°C, 310°C, 320°C, 330°C, 340°C, 350°C, 354°C e 360°C empregadas (Figura 7). A temperatura 260°C representa a amostra original do folhelho, que não foi aquecida e não apresenta óleo expulso.

Podem ser aplicados e vistos nos resultados da figura 7 os 4 estágios da formação de petróleo (geração pré-óleo, geração incipiente de óleo, geração de óleo primário e geração pós-óleo) descritos em Lewan (1993). Neste trabalho, os estágios foram determinados a partir de dados recolhidos da rocha residual, betume e óleo expulso de uma rocha potencialmente geradora em experimentos de hidropirólise. A geração pré-óleo foi determinada acima das amostras submetidas à hidropirólise, contendo apenas a amostra original. O fim da geração incipiente de óleo foi determinado após o pico de produção do betume e o início do aumento de produção do óleo expulso. A diminuição da produção de óleo expulso marcou o fim do estágio de geração de óleo primário e o início da geração pós-óleo.

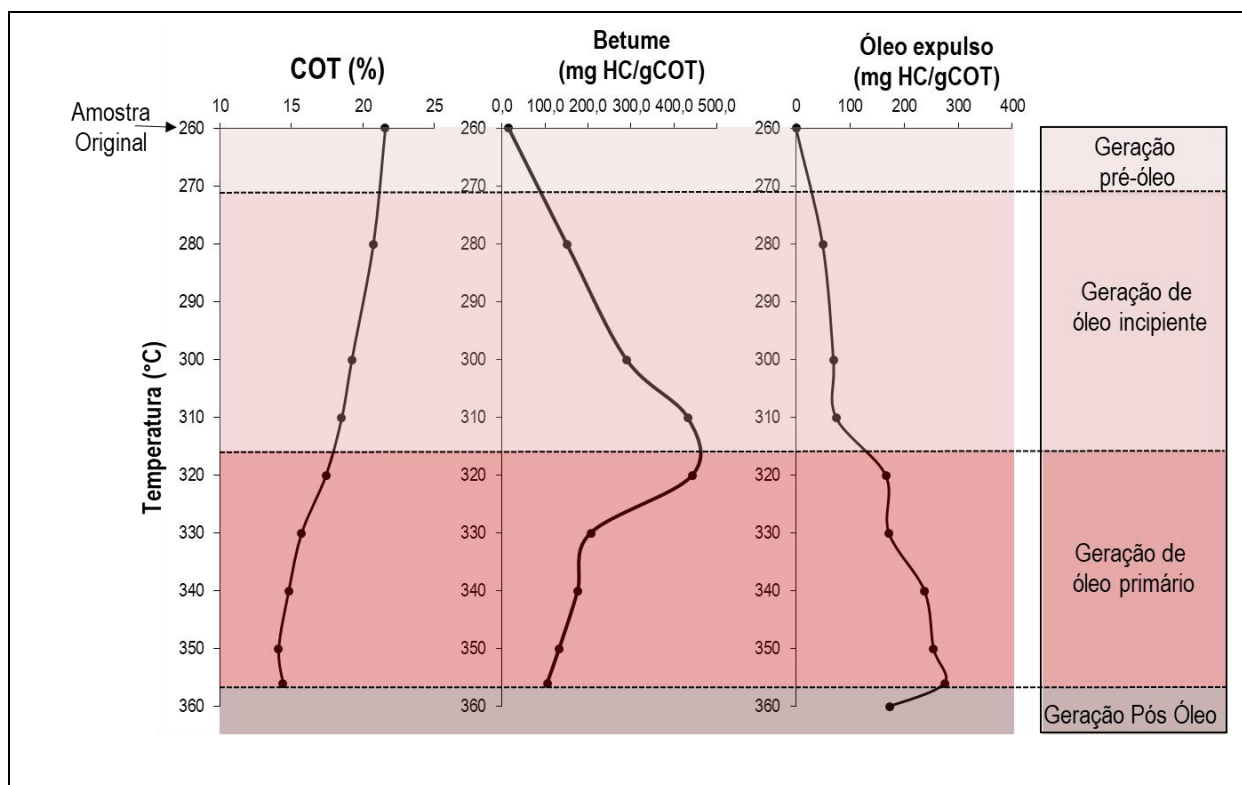


Figura 7 Gráficos de rendimentos de experimentos de hidropirólise com resultados divididos em estágios de geração de petróleo de acordo com Lewan (1993).

O COT em regiões da Formação Irati afetada por corpos ígneos intrusivos do Mesozóico, é baixo, valores variam entre 0,08% até 1,5% (Rocha, 2011). No entanto, as amostras do presente trabalho foram coletadas em locações distantes de soleiras e diques ígneos, portanto a amostra original apresenta valor de COT alto (25% > 1%). De acordo com os parâmetros da tabela 1, COT acima de 4% é considerado um valor excelente, desta forma, a amostra original com 25% de COT é uma rocha com excelente potencial de produção de óleo. O valor do COT diminui na geração de pré-óleo, em seguida ocorre uma maior desestabilização no segundo estágio de óleo incipiente. A estabilidade no estágio de geração de óleo primário representa que grande parte do querogênio já foi craqueada e se transformou em betume, que é craqueado em óleo ao longo da evolução térmica.

Observando os gráficos com os rendimentos do estudo de hidropirólise e o COT (%) (Figura 7), a geração pré-óleo apresenta apenas a amostra não aquecida, representando o folhelho Irati original, somente com o valor de COT%, sem óleo expulso. Ao longo do próximo estágio, a geração incipiente de óleo, pode-se observar a desestabilização do querogênio e o pico de betume. Devido à decomposição do querogênio, é neste estágio de geração incipiente que o betume atinge sua geração máxima em cerca 315°C de temperatura, chegando a 443,27 mgHC/gCOT. Este estágio precede a janela de produção de óleo.

No estágio de geração primária de óleo, pode-se observar que a produção de óleo expulso aumenta após os 320°C, enquanto a tendência da produção de betume é de diminuir, marcando assim o começo da janela de produção de óleo. A diminuição do betume ocorre por causa do aumento da temperatura, levando à decomposição deste produto e resultando em óleo expulso. Ainda no estágio de geração primária de óleo, o gráfico demonstra que o querogênio ficou estável neste período. O pico da janela de produção é atingido em 354°C, quando o óleo chega a 274,46 mgHC/gCOT. O estágio de geração pós-óleo é iniciado quando ocorre a diminuição na produção de óleo, caindo de mais de 200 para 173,59 mgHC/gCOT em 360°C.

Os resultados de rendimentos de Hidropirólise indicam a mudança na matéria orgânica com o aumento da temperatura, demonstrando que houve maturação das amostras submetidas aos experimentos em relação à amostra original de folhelho. A diminuição da porcentagem de COT evidencia a transformação do querogênio em

betume e em seguida o betume gerando óleo, demonstrando a evolução térmica da rocha.

Os gráficos mostram também que os máximos de produção de betume e óleo expulso ocorrem em momentos diferentes sendo o betume por volta de 315°C e o óleo em 354°C, sendo possível então afirmar que o betume foi produzido de forma intermediária à geração de óleo.

6.2 Rock-Eval

A Tabela 6 apresenta os resultados das análises de pirólise Rock-Eval:

Tabela 6 Resultados do COT (%) e das análises de pirólise Rock-Eval.

Temperatura (°C)	COT (%peso de rocha)	S1 (mg HC/g)	S2 (mg HC/g)	Tmáx (°C)	IH (mg HC/g COT)	IP (S1/S1+S2)
Amostra Original 260°C	21,53	7,65	147,67	418	690	0,05
280	20,7	5,64	123,78	424	598	0,04
300	19,2	8,3	100,88	427	525	0,08
310	18,5	9,86	90,85	429	491	0,1
320	17,4	12,22	69,51	430	399	0,15
330	15,7	10,61	43,35	437	276	0,2
340	14,8	9,92	31,42	440	212	0,24
350	14,1	8,06	22,02	445	156	0,27
354	14,4	6,82	16,74	449	116	0,29

Tomando como base os parâmetros químicos definidos por Peters (1986) e Peters & Cassa (1994), os valores de S1 e COT da amostra original do folhelho Irati indicam um excelente potencial de geração de óleo, de acordo com os parâmetros da tabela 2, onde os valores acima de 4, para ambos parâmetros (tabelas 1 e 2) apresentam excelente potencial. Os gráficos da figura 8 apontam que houve maturação desta rocha com o aumento da temperatura, sendo possível observar que o S1 e o betume ambos apresentam picos de produção máxima entre 315 e 320°C. O pico S1 representa os hidrocarbonetos livres na rocha, então a diminuição do pico

com o aumento da temperatura indica que estes compostos livres estão sendo transformados em óleo. É possível observar uma tendência semelhante ao gráfico de betume, onde os valores aumentam no estágio de óleo incipiente e apresentam diminuição no estágio de óleo primário.

No pico S2, onde os hidrocarbonetos são liberados devido ao craqueamento térmico da matéria orgânica (querogênio), pode ser observada, no gráfico, uma queda nos valores do pico, indicando a diminuição do potencial de geração de óleo (Figura 9). A rocha original do folhelho apresenta excelente potencial de produção de petróleo, de acordo com os parâmetros estabelecidos por Peters (1986) onde é indicado que valores acima de 20 mgHC/gCOT são rochas com excelente potencial de geração. Este potencial diminui com o aumento da temperatura.

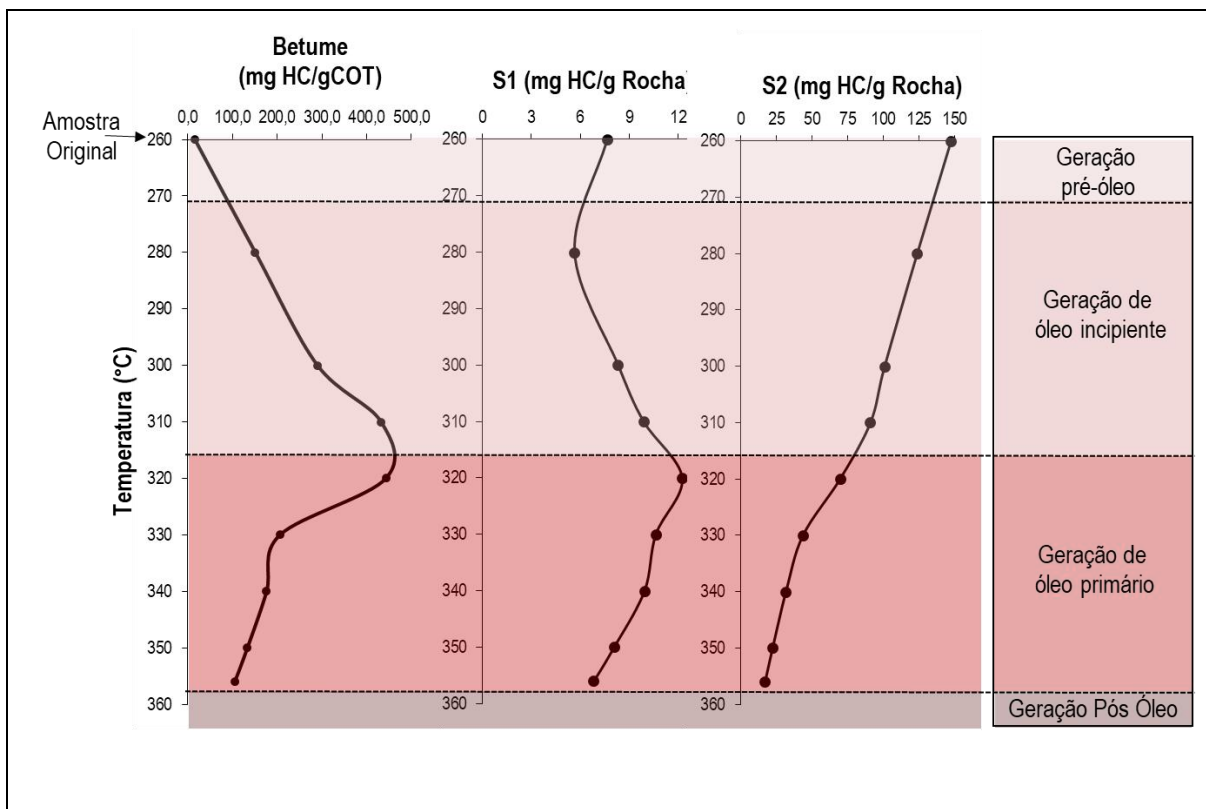


Figura 8 Gráfico de resultados do rendimento de betume e picos de S1 e S2 e pirólise Rock Eval divididos em estágios de geração de petróleo de acordo com Lewan (1993).

A partir de dados de T_{máx} (°C) é possível indicar o nível de maturação de uma rocha, sendo imatura a rocha com T_{máx} menor que 435°C e o nível de maturidade pode ser dividido em início, pico e fim da janela de produção (Tabela 3). A amostra original apresenta T_{máx} de 418°C, portanto é imatura, porém ao longo dos

experimentos é possível observar no gráfico da figura 9 que as amostras experimentadas em hidropirólise entram na janela de geração de óleo em 330°C, quando o T_{máx} atinge 437°C. O pico da janela de geração é alcançado na temperatura de 350°C (Figura 9).

Calculados a partir dos picos S1 e S2 seguindo a fórmula $S1/(S1+S2)$, os valores do índice de produção (IP) tem como objetivo demonstrar os hidrocarbonetos gerados no craqueamento térmico do querogênio durante o avanço da evolução térmica. Na amostra original, o valor do IP é de 0,05, sendo então uma rocha imatura, pois é menor que 0,1 (Peters & Cassa, 1994, Tabela 4). A maturação térmica é atingida na temperatura 310°C quando o IP é de 0,1, sendo esta etapa o início da janela de produção de óleo. O pico de produção é atingido após 340°C quando chega a 0,24 e passa de 0,25 em 350 e 354°C (Figura 9).

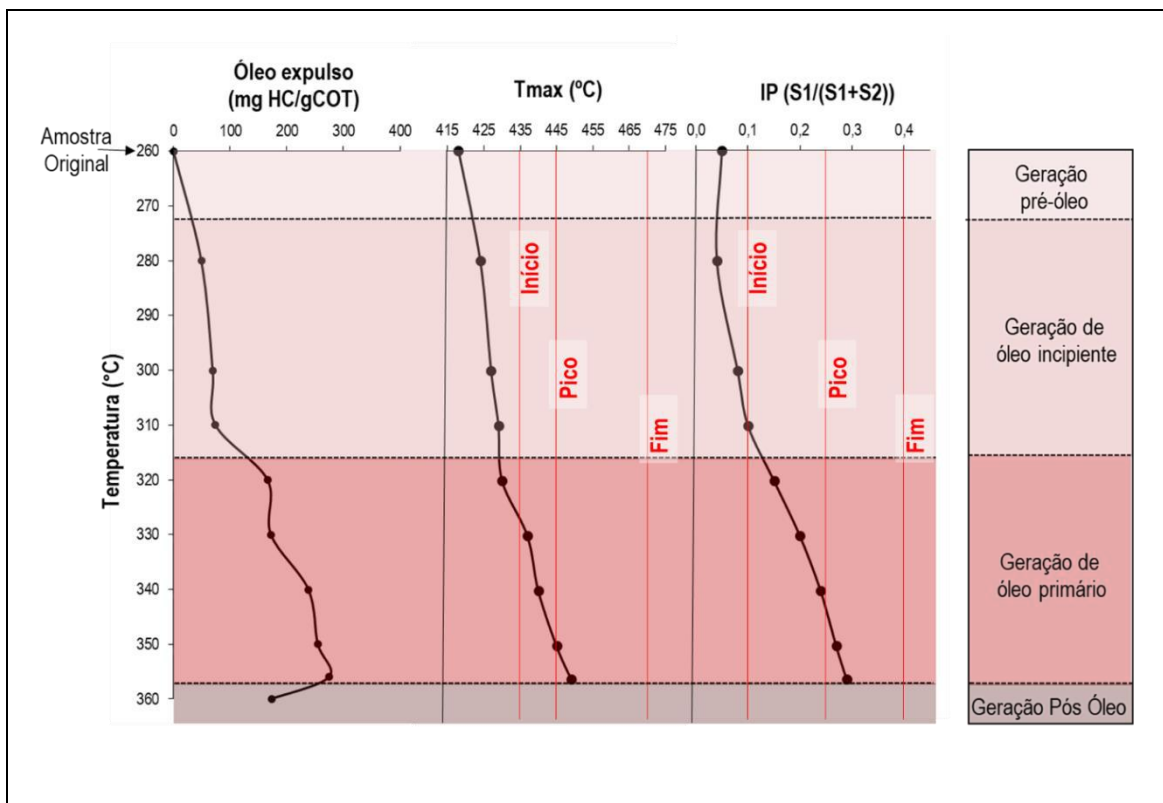


Figura 9 Gráfico de resultados de pirólise Rock Eval e rendimento de óleo expulso divididos em estágios de geração de petróleo de acordo com Lewan (1993) e com a divisão de acordo com os parâmetros determinados por Peters (1986) nos quais a partir de valores de T_{máx} e IP é possível determinar o início, pico e fim da janela de produção de óleo.

O IH representa a quantidade de hidrogênio da matéria orgânica da rocha potencialmente geradora e indica também o tipo e qualidade do querogênio presente

na amostra. A amostra original apresenta IH de 690 mg HC/g COT então, de acordo com Peters & Cassa (1994), o querogênio da amostra é do tipo I, rico em hidrogênio, sendo o principal produto deste tipo de querogênio no pico de geração é o óleo.

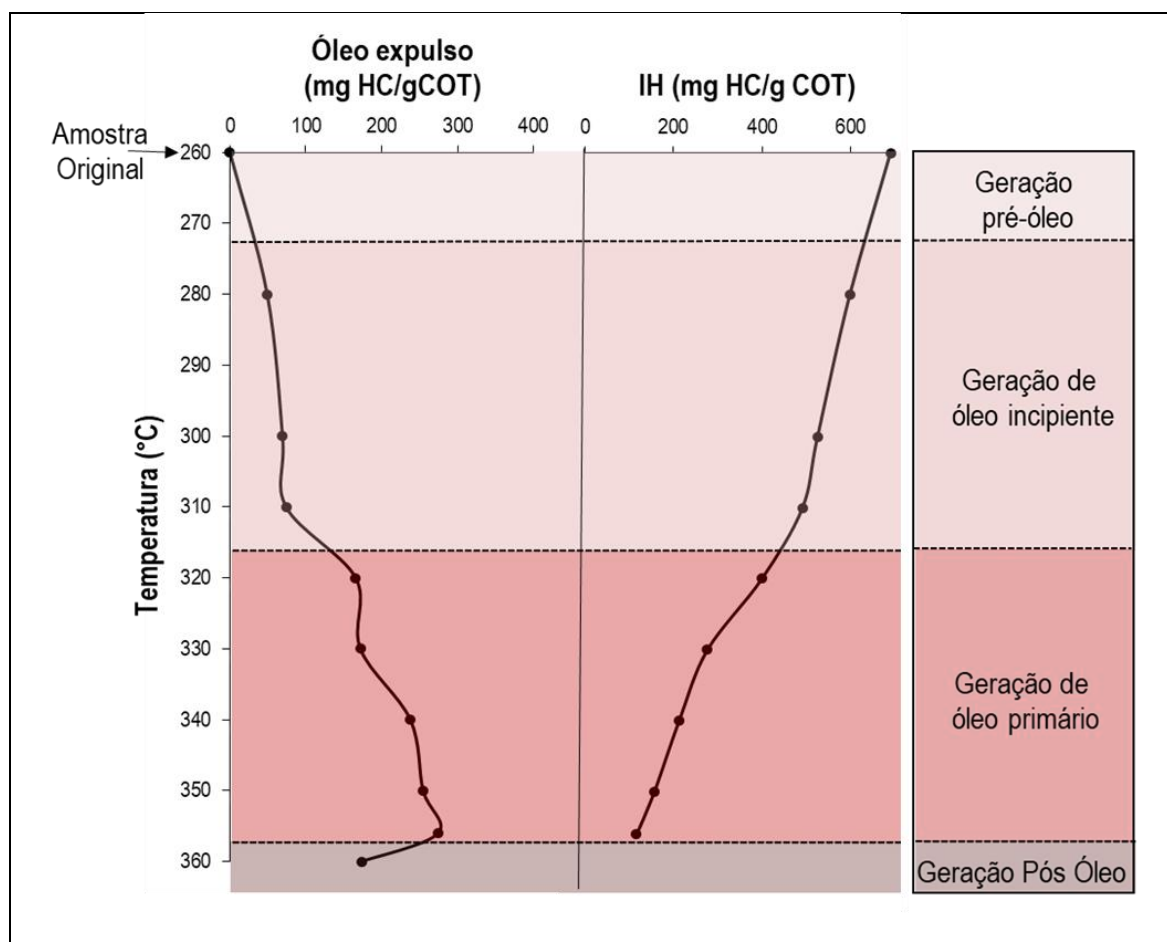


Figura 10 Gráficos do rendimento de óleo expulso do experimento de hidropirólise e Índice de Hidrogênio (IH) divididos em estágios de geração de petróleo de acordo com Lewan (1993).

A diminuição do índice com o aumento da temperatura (Figura 10) evidencia o aumento da maturação, uma vez que o hidrogênio é utilizado em reações químicas decorrentes da evolução térmica.

O diagrama do tipo Van Krevelen com os parâmetros de índice de hidrogênio (IH) x T_{máx} (Figura 11) pode ser usado para verificar o tipo de querogênio da amostra original e também pode ser usado para a verificação do nível de maturação da matéria orgânica hidropirolisada. A amostra original não-hidropirolisada apresentou querogênio do tipo I/II, onde o principal produto da maturação é o óleo, porém a rocha é imatura, visto que não houve processo de soterramento e temperatura suficiente.

Nas amostras hidropirolisadas os valores do IH indicaram a diminuição do potencial de geração com o aumento da temperatura.

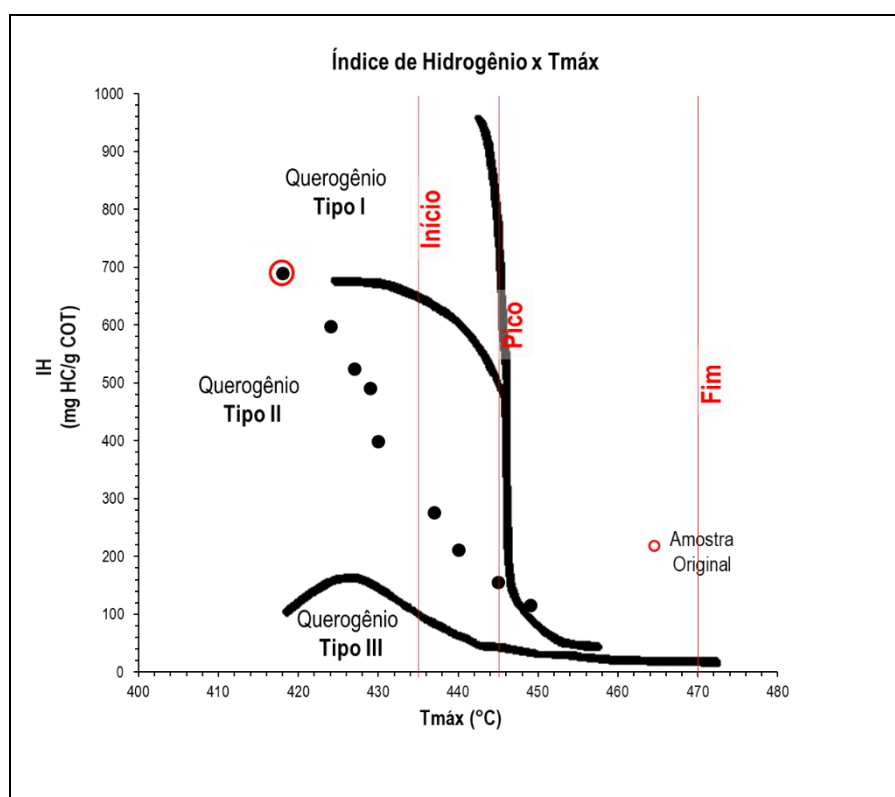


Figura 11 Gráfico tipo van Krevelen IH x Tmáx indicando tipo de querogênio. Amostra original circulada em vermelho e em preto as demais amostras submetidas à experimentos de hidropirólise e em seguida para análise de Rock Eval.

No gráfico da figura 11 também pode-se observar que com o aumento do Tmáx, o IH tende a cair, indicando o consumo do hidrogênio em função do aumento da produção de hidrocarbonetos. A diminuição de hidrogênio na matéria orgânica é devida ao aumento da temperatura nos experimentos de hidropirólise, que proporcionou um maior nível de maturação térmica e levando ao início e ao pico da janela de produção de óleo, de acordo com os parâmetros de Tmáx.

O COT e o pico S2 indicaram excelente potencial de produção de petróleo na rocha de folhelho original e o pico S2 indicou diminuição deste potencial com o aumento da temperatura. Os parâmetros de Tmáx e IP ambos indicaram que nos experimentos de hidropirólise foram alcançados o início e pico da janela de produção. O índice de hidrogênio indicou que amostra original apresenta querogênio do tipo I/II e, assim como o pico S2, indicou a queda de hidrogênio na matéria orgânica. O gráfico tipo Van Krevelen evidenciou a evolução térmica nas amostras hidropirolisadas,

mostrando que a menor quantidade relativa de hidrogênio na matéria orgânica é causada pelo aumento da temperatura proporcionando um maior nível de maturidade da rocha, uma vez que a janela de produção de óleo foi atingida.

Os resultados de Pirólise Rock Eval, de acordo com os parâmetros estabelecidos, demonstraram que as temperaturas mais altas foram essenciais para a evolução térmica e para o aumento na produção de óleo, corroborando com os rendimentos da hidropirólise.

6.3 Ressonância magnética nuclear

O aumento do soterramento leva ao aumento da temperatura e a pressão e, segundo Tissot & Welte (1984), são fatores que levam ao desequilíbrio do querogênio imaturo. O rearranjo dos compostos do querogênio ocorrem progressivamente aumentando a aromatização dos carbonos como pode ser observado no gráfico da figura 12. A RMN indicou que os compostos aromáticos se tornam mais abundantes com o aumento da temperatura, levando à aromatização do querogênio, tornando-o rico em compostos com maior peso molecular. O inverso ocorre com os carbonos alifáticos, em decorrência da evolução da maturação, as cadeias alifáticas de carbono são removidas do querogênio por meio do craqueamento térmico, uma vez que são compostos com baixo peso molecular.

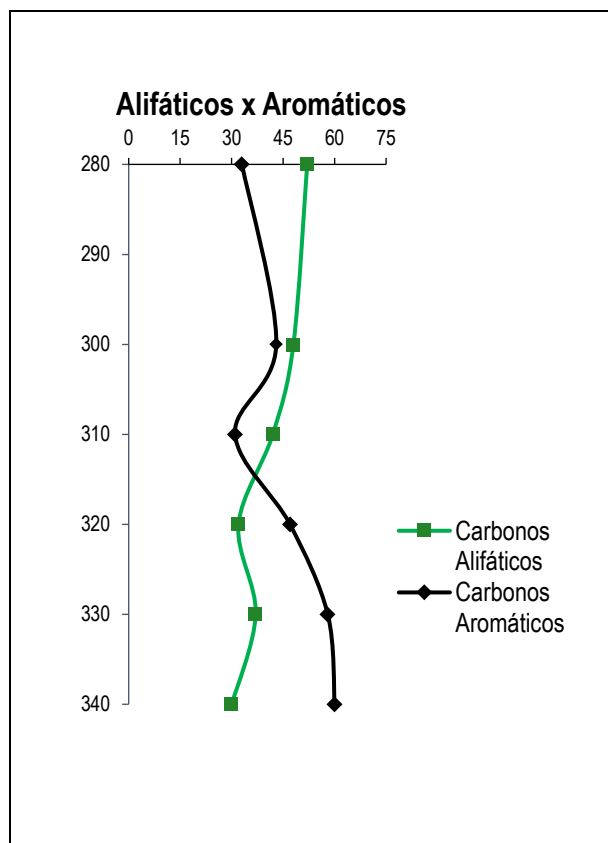


Figura 12 Gráfico de Carbonos alifáticos e aromáticos demonstrando a aromatização do querogênio.

7 CONCLUSÕES

Os resultados dos rendimentos confirmam que a rocha atingiu a janela de geração de óleo e ocorreu a migração primária deste óleo durante os experimentos de hidropirólise, como era esperado. Foi possível observar que os máximos de produção de betume e óleo expulso ocorreram em temperaturas distintas: o betume por volta de 315°C e o óleo em 354°C. Portanto, este resultado sugere que o betume neste estudo foi produzido de forma intermediária à geração de óleo.

Os parâmetros de Rock-Eval corroboram com os dados de hidropirólise, evidenciando o avanço da maturação das amostras com o aumento da temperatura, comprovando a efetividade da atividade térmica. Os resultados das análises de Rock-Eval e COT% da amostra original sugeriram excelente potencial de geração de óleo. Este potencial foi confirmado nos experimentos de hidropirólise, uma vez que, quando atingido o pico de maturação, a matéria orgânica do folhelho produziu óleo.

Além de demonstrar que a janela de produção de óleo foi atingida, os parâmetros de T_{máx} e IP apontam os estágios alcançados pelos experimentos de hidropirólise: folhelho hidropirolisado chegou ao início e no pico da janela de produção.

Resultados de IH comprovam a mudança irreversível da matéria orgânica em betume e hidrocarbonetos. O gráfico tipo Van Krevelen também demonstrou que o hidrogênio foi removido do querogênio para a formação de betume e óleo livre, evidenciando novamente a evolução térmica.

Os dados de RMN sobre carbonos alifáticos e aromáticos confirmam também a tendência de uma aromatização do querogênio com a maturação e com o aumento da temperatura.

Portanto, o método principal realizado para este trabalho de conclusão de curso, a técnica de hidropirólise, simulou de forma efetiva a maturação das amostras do folhelho Irati levadas para experimentos.

8 BIBLIOGRAFIA

- Artur, Paulo & Soares, Paulo. (2002). Paleoestruturas E Petróleo Na Bacia Do Paraná, Brasil. *Revista Brasileira De Geociências*. 32. 433-448.
- Daemon, R . F.; Quadros, L. P. (1969). Bioestratigrafia Do Neopaleozóico Da Bacia Do Paraná. In: Congresso Brasileiro De Geologia, 24, Brasília, Df. Anais., Brasília: Sociedade Brasileira De Geologia. P. 359- 412.
- Espitalié, J. Madec, M. ;Tissot, B. In: Offshore Technology Conference 9; Houston, Texas, 1977.
- Lewan, M. D., Winters, J. C., and McDonald, J. H., 1979, Generation of oil-like pyrolyzates from organic-rich shales, *Science* 203:897
- Lewan M. D. 1993. Laboratory simulation of petroleum formation. Hydrous Pyrolysis. In: Engel M. H.; Macko S. A. (Eds). *Organic Geochemistry*. Plenum Press, New York, 419-442.
- Louis, M. C., and Tissot, B. P., 1967, Influence de la temperature et de la pression sur la formation des hydrocarbures dans les argiles a kerogen, *Proceedings of the 7th World Petroleum Congress*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam, p. 47.
- Milani, Edison & França, A.B. & Medeiros, R.A. (2007). Roteiros Geológicos, Rochas geradoras e rochas reservatório da Bacia do Paraná. *Boletim De Geociências Da Petrobras*. 15. 135-162
- Milani, Edison & Melo, José & Souza, Paulo & Fernandes, Luiz & FRANÇA, A. (2007). Bacia do Paraná. *Boletim de Geociencias - Petrobras*. 15. 265-287
- Peters, K. E., 1986, Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis: *AAPG Bulletin*, v. 70, p. 329.
- Peters, K.E. & Cassa, M.R. 1994. In: Maggon, L.B. & Doe, W.G. (Eds). *AAPG Memoir* 60, 93-120.

Rocha, Y. Caracterização Geoquímica Em Uma Seção Da Formação Irati Na Porção Norte Da Bacia Do Paraná E Avaliação Do Efeito Térmico Provocado Pela Intrusão De Rochas Ígneas. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Geologia). Rio de Janeiro: Instituto de Geociências - UFRJ.

Tissot B.; Welte, D. H. Petroleum Formation and Occurrence. Heidelberg: Springer Verlag, 2 ed. 699 p, 1984.